

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053320

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C01G 23/00
C04B 35/46
C04B 35/626

(21)Application number : 2001-166421

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRO MECH CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : RI SAISHUN
KYO KOKEN

(30)Priority

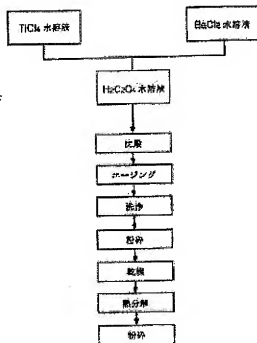
Priority number : 2000 200046125 Priority date : 09.08.2000 Priority country : KR

(54) METHOD FOR MANUFACTURING BARIUM TITANATE POWDER IN OXALATE PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain barium titanate powder having good pulverizing property, uniformity in the particles and excellent electromagnetic characteristics.

SOLUTION: The method for manufacturing the barium titanate powder includes processes of adding a mixture aqueous solution of barium chloride and titanium chloride to an aqueous solution of oxalic acid to precipitate barium titanate oxalate, ageing, washing, filtering to obtain the barium titanate oxalate precipitate, pulverizing and drying the precipitate, thermally decomposing the precipitate to produce barium titanate powder and pulverizing the powder.



(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チェック(参考)
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D 4 G 0 3 1
35/626		35/00	A 4 G 0 4 7

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-186421(P2001-186421)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001.6.1)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 - 4 6 1 2 5

(32) 優先日 平成12年8月9日 (2000.8.9)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591003770

三星電機株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅羅 3 洞314番地

(72) 発明者 李 載 禧

大韓民国京畿道水原市八達区登道洞宇星ア
パート825洞2004号

(72) 発明者 許 廣 豪

大韓民国京畿道水原市八達区望洞洞碧山ア
パート105洞1401号

(74) 代理人 100083906

弁理士 三好 秀和 (外 1 名)

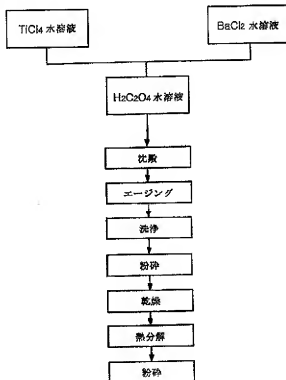
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シュウ酸塩工程によるチタン酸バリウム系粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粉砕性が良好、粒子が均一および電磁気特性に優れたチタン酸バリウム粉末を提供することを目的とする。

【解決手段】 塩化バリウムと塩化チタンとの混合水溶液をシュウ酸水溶液に添加してバリウムチタン酸オキサレートを沈殿させ、エージングして洗浄、濾過し、濾過したバリウムチタン酸オキサレート沈殿物を粉砕し乾燥させた後、熱分解してチタン酸バリウム系粉末を形成しこれを粉砕する工程を含むチタン酸バリウム系製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリウムチタン酸オキサレートが沈殿するように、塩化バリウム水溶液と塩化チタン水溶液との混合水溶液をシュウ酸水溶液に添加する段階、前記沈殿したバリウムチタン酸オキサレートを分離する段階、前記分離したバリウムチタン酸オキサレートが熱分解工程後に凝集することを防ぐ為に、前記バリウムチタン酸オキサレートを粉砕する段階、チタン酸バリウム粉末を形成するよう前記粉砕したバリウムチタン酸オキサレートを熱分解する段階、及び前記チタン酸バリウム粉末を粉砕する段階を含むシュウ酸塩工程によるチタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項2】 バリウムチタン酸オキサレートが沈殿するように、塩化バリウム水溶液と塩化チタン水溶液との混合水溶液をシュウ酸水溶液に添加する段階、前記沈殿したバリウムチタン酸オキサレートを分離する段階、前記分離したバリウムチタン酸オキサレートに、チタン酸バリウム系粉末のBa又はTiを置換可能な添加剤を添加する段階、前記バリウムチタン酸オキサレートが熱分解工程後に凝集することを防ぐ為、前記バリウムチタン酸オキサレートと添加剤との混合物を粉砕する段階、ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末を形成するよう前記バリウムチタン酸オキサレートと添加剤との混合物を熱分解する段階、及び前記ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末を粉砕する段階を含むシュウ酸塩工程によるチタン酸バリウム系粉末の製造方法。

【請求項3】 前記塩化バリウム水溶液の濃度が0.2～2.0mol/lである請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記混合水溶液中の塩化チタン水溶液の濃度が0.2～2.0mol/lである請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項5】 前記混合水溶液中の塩化チタンに対する塩化バリウムのモル比が1～1.5である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項6】 前記シュウ酸水溶液の濃度が0.2～5.0mol/lである請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項7】 前記分離は沈殿したバリウムチタン酸オキサレートをエージングして、洗浄及び濾過することを含む請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項8】 前記熱分解する段階前に行う沈殿物の粉砕は、湿式粉砕である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項9】 前記湿式粉砕後に、バリウムチタン酸オキサレートを追加的に乾燥させる工程を含む請求項8項に記載の製造方法。

【請求項10】 前記乾燥は噴霧乾燥である請求項9項に記載の製造方法。

【請求項11】 前記熱分解工程前のバリウムチタン酸オキサレートは、平均粒径が5μm以下になるよう粉砕される請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項12】 前記平均粒径が0.1～3μmである請求項11項に記載の製造方法。

【請求項13】 前記熱分解前に、沈殿物に湿式粉砕を施してから乾燥させた後、更に乾式粉砕する請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項14】 前記熱分解は該加熱速度を0.5～10℃/minとし、700～1200℃の温度においてか焼する請求項1または2項に記載の製造方法。

【請求項15】 前記添加剤は、Baを置換するMg、Ca、Sr、Pb元素の中から選んだ1種又は2種以上を含んだ請求項2に記載の製造方法。

【請求項16】 前記添加剤は、Tiを置換するZr、Hf、Sn元素の中から選んだ1種又は2種以上を含んだ請求項2に記載の製造方法。

【請求項17】 前記添加剤は、酸化物、炭酸化物、塩化物または窒酸化物の形態である請求項2に記載の製造方法。

【請求項18】 前記Baを置換する添加剤は、Baに対して1～30mol%になるよう添加する請求項15項に記載の製造方法。

【請求項19】 前記Tiを置換する添加剤は、Tiに対して1～100mol%になるよう添加する請求項16項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は強誘電体および圧電体等諸分野において利用するチタン酸バリウム系粉末を、シュウ酸塩工程により製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 一般に、チタン酸バリウム系粉末は、強誘電体としてフェライトと共に電子セラミックスにおける重要な構成材料である。例えば、積層セラミックキャパシタ(MLCC)、静特性サミスタ及び圧電体等の原料として広範囲に用いられている。

【0003】 従来は、チタン酸バリウム系粉末は、構成原料粉末等を混合し、該混合物を高温で加熱して固相反応を誘導する乾式工程により製造されていた。こうして得た粉末は、不規則な形状を呈する凝集体を成し、また、所望の特性を達成する為に高温焼成が必要である。MLCC等の如き電子部品は、次第に小型且つ大容量が要求されており、これに伴って、均一で微細ながらも粒度分布が狭い粉末の製造が大変重要となる。

【0004】 現在のところチタン酸バリウム粉末は、水熱合成法、共沈法(シュウ酸塩法)、アルコキシド法(ゾルゲル法)等の如き、湿式工程により製造されている。

【0005】 水熱合成法は、粉体の特性が良好との長所にもかかわらず合成工程が複雑で、オートクレーブを用いる為生産性が劣り、製造粉末の値段が高い。

【0006】 また、アルコキシド法も同様に発物質の取

扱いが難しく、値段が高い。そのため、主にシュウ酸塩法により、チタン酸バリウムを製造する。かかるシュウ酸塩法は製造粉末が固相法により製造した粉末に比して純度が高く、再現性が優れたとの長所を有する。

【0007】前記シュウ酸塩法はClabaughにより開発されて以来「Preparation of Barium Titanate Oxalate Hydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity」、Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 56, No. 5, pp. 289-291, 1956)、現在までチタン酸バリウム粉末製造の商業化に利用されてきた。

【0008】図8には前記シュウ酸塩法による製造工程を概略的に示してある。図8に示す通り、シュウ酸塩法は、BaとTiイオンとを含んだ混合溶液をシュウ酸に添加してバリウムチタン酸オキサレート(〔BaTiO(C₂O₄)₂・4H₂O〕；以下、単に「BTO」と称す)化合物を沈殿させてから、これを乾燥、熱分解してチタン酸バリウム粉末を製造するものである。即ち、図8に示す通り、塩化バリウムと塩化チタンの水溶液をBa:Ti比が1:1になるよう混合し、これをシュウ酸に添加してBTOを沈殿させ、これを十分に洗浄した後、濾過、乾燥させて約800℃において熱分解させ、チタン酸バリウム粉末を得る。

【0009】かかるシュウ酸塩法は、工程が単純で原料費と設備投資費が安いとの長所が有る一方で、最も早くから常用化されたが粒度制御が難しく、熱分解の際に粒子間に強い凝結体を形成して粉砕後粒子が破砕粒になるという短所を有する。また、微粉粒子が多量生成され、混合、成形の際に分散性が落ちるばかりでなく、焼結の際に焼結性が良からず異常結晶粒が生成され易いとの問題も抱えている。さらに、粒子間の強い凝結に因り粒子を大きくすることができず、結晶性が悪く、X7R特性(B特性)を有するMLCC用には適さないという問題もあった。

【0010】かかる短所を克服する為の異なる方法として、Henningsらは米国特許第5,009,876号において、新たなチタン酸バリウム粉末の製造方法を提案した。この方法はClabaughが提案した方法は、混合順序を替え、すなわち、シュウ酸水溶液とTiOCl₃水溶液を先に混合してから、これに塩化バリウム水溶液を加え、反応温度を約55℃位に保ち、0.2~0.5μm程度の微粒子を以て3~30μm程度の凝結したチタン酸バリウムを得るものである。

【0011】Henningsらの方法と類似する例として、Wilsonらは米国特許第5,783,165号において、Baの原料を塩化バリウム水溶液から炭酸バリウムに替えてチタン酸バリウム粉末を製造する新たに改善した方法を提案した。

【0012】他にもYamamuraらはClabaughらの方法では、シュウ酸を水の代わりエタノールに溶解させ微粒の沈殿物を得た「Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution」、Ceramic Internat

ional, vol. 11, No. 1, pp. 17-22, 1985)。また、Choらは微粒のチタン酸バリウムを得るために、Clabaughの方法をエージング溶媒と時間とにおいて変化させたりした「Particle Size Control of Barium Titanate Prepared from Barium Titanate Oxalate」、Journal of the American Ceramic Society, vol. 80, No. 6, pp. 1599-1604, 1997)。

【0013】しかしながら、これらの方法は全て、チタン酸バリウムの製造過程において粉末が激しく凝結するという問題を根本的に解決するまでには至らず、粒子間の強い凝結に因り粒子を大きく育てられず、結晶性も悪く、X7R特性やY5V特性を有するMLCC用には適さない。殊に、前記工程条件を調節して粒子大を小さくすることは、より多くの工程変数をもたらす、その再現性にも問題を起こしたりする。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の技術における上記の問題を解決する為提案したものである。すなわち、本発明の目的は、粉砕性が極めて良好であるばかりでなく、粒子の組織が均一で電磁気特性の優れたチタン酸バリウム系粉末を提供することである。

【0015】

【発明を解決する手段】前記目的を成し遂げる為、本発明は、BTOが沈殿するよう塩化バリウムと塩化チタンとの混合水溶液をシュウ酸水溶液に添加する段階；前記沈殿したBTOを分離する段階；前記分離したBTOが熱分解工程後凝集することを防ぐ為前記バリウムチタン酸オキサレートを粉砕する段階；チタン酸バリウム粉末を形成するよう前記粉砕したBTOを熱分解する段階；及び、前記において形成したチタン酸バリウム粉末を粉砕する段階を含むシュウ酸塩法によるチタン酸バリウム粉末の製造方法を提供する。

【0016】更に、本発明は、BTOが沈殿するよう塩化バリウムと塩化チタンとの混合水溶液をシュウ酸水溶液に添加する段階；前記沈殿したBTOを分離する段階；前記分離したBTO沈殿物にチタン酸バリウム系粉末のBa又はTiの座を置換できる添加剤を添加する段階；前記BTOが熱分解工程後凝集することを防ぐ為前記バリウムチタン酸オキサレートと添加剤との混合物を粉砕する段階；ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末が形成されるよう前記BTOと添加剤との混合物を熱分解する段階；及び、前記ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末を粉砕する段階を含むシュウ酸塩法によるチタン酸バリウム系粉末の製造方法を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。本発明による製造工程を図1に示す。図1に示す通り、本発明のチタン酸バリウム粉末の製造工程において、まず、塩化バリウム水溶液と塩化チタン水溶

液とをシュウ酸水溶液に添加してBT0を沈殿させる。この際、塩化バリウム水溶液と塩化チタン水溶液とは塩化チタンに対する塩化バリウムのモル比が約1~1.5になるよう十分混合することが好ましい。具体的には、塩化バリウム水溶液は、通常 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かして用い、好ましい濃度範囲は約0.2~2.0mol/lである。更に、塩化チタン水溶液は、通常 TiCl_4 溶液で希釈して用いるが、好ましい濃度範囲は約0.2~2.0mol/lである。シュウ酸水溶液は、約0.2~5.0mol/lの濃度のものを用いることが好ましく、更にその温度が約20~100℃のものを用いることが好ましい。更に、混合した塩化バリウム水溶液と塩化チタン水溶液とを、シュウ酸水溶液に添加する際の添加速度は、ピュレットで滴下する場合は約1~20ml/min、また、ノズルの形態による場合には約10~500ml/minが好ましい。

【0018】次いで、前記沈殿物を分離してBT0を得る。この際、沈殿物にエージングを施した後、水で洗浄して濾過しBT0を得ることができる。前記エージングは約1~100時間位行うことが好ましい。

【0019】次いで、本発明においては、前記BT0が熱分解工程において凝集することを防ぐために、前記バリウムチタン酸オキサレートを粉砕する。本発明のチタン酸バリウム粉末の製造工程においては、前記BT0を熱分解する前に粉砕することが大変重要である。

【0020】前記BT0沈殿物は、凝砕段階を経ずに熱分解すると、過度に凝集した BaTiO_3 粉末が得られる。これを比較例として図1に示す。シュウ酸塩工程により BaTiO_3 粉末を製造するにあたって、この凝集の問題を解決しようと多くの研究が行われたが、未だ根本的に解決されていなかった。しかしながら、本発明においては熱分解前にBT0沈殿物を粉砕する過程を設けることにより、 BaTiO_3 粉末が凝集されるのを防ぐことができる。

【0021】本発明において熱分解前のBT0としては如何なる種類の粉砕を施しても構わない。即ち、粉砕機としては遊星系フライス盤、アトリションミル、ボールミル、ビーズミル、ダイミル、ナノミル等の如き湿式粉砕機中いずれか一つでもよく、アトマイザーミル、ジェットミル等の如き乾式粉砕機中いずれか一つでも構わない。重要なことは、粉砕後のBT0の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim3\mu\text{m}$ の範囲になるようにすることである。

【0022】本発明においては、中でも前記熱分解前に施す沈殿物の粉砕としては、湿式粉砕を施すことが最も好ましい。湿式粉砕は前記BT0の平均粒径を約 $5\mu\text{m}$ 以下にすることに最も適している。 $5\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を得るために、前記湿式粉砕は沈殿物に対して、少なくとも2倍以上の水（重量比）を添加して行うことが重要である。BT0の沈殿物をより容易に水に分散させるために、若干の分散剤を投入して水の量を減らしてもよい。

【0023】湿式粉砕されたBT0スラリーを乾燥させる

段階も大変重要である。溶液において沈殿反応が起こる際、沈殿物に一部不純物が内包（occlusion）される。その沈殿の速度が大きければ、内包の度合いも高くなる。従って、シュウ酸を用いたBT0の共沈反応において生成した BaTiO_3 の製造工程において、BT0沈殿物をかなり洗浄してもシュウ酸や塩素イオンの如き不純物を前記沈殿物に内包するようになる。これは洗浄水のpHが弱酸性を呈するという点、BT0を乾燥容器で乾燥させることと乾燥容器が腐蝕するという点を通して確認できる。殊に、塩素イオンがBT0に残留していると、か焼工程において融点の低い塩化バリウムを形成して液相焼結を誘導し、この為、か焼過程で BaTiO_3 粉末はさらに凝結することがある。更に、残留している塩素イオンは粉末の誘電特性に劣しくない影響を及ぼすことがある。

【0024】しかしながら、本発明においては、沈殿したBT0を熱分解前に湿式粉砕することにより、従来のシュウ酸塩工程に比して沈殿物の凝結を防ぐと同時に、多くの塩素イオンがBT0に内包されることを防ぐことができ、約100~450℃で湿式粉砕したスラリーを乾燥させ除去することができる。

【0025】前記湿式粉砕したBT0スラリーは、オーブン等において通常の条件で乾燥を行えるが、最も好ましくは粉砕したBT0スラリーを噴霧乾燥することである。前記噴霧乾燥は、通常は、高速回転するディスクに沈殿したBT0スラリーを滴下しながら熱風乾燥する。即ち、前記スラリーを乾燥機内のディスクに滴下すると、乾燥機の内壁に衝突する微粒の粒子は熱風により乾燥する。好ましくは湿式粉砕において前記ディスクの回転速度は約5千~2万rpmで行う。更に、前記熱風乾燥は温度を少なくとも100℃以上、好ましくは約100~450℃において行うことである。

【0026】前記のとおり乾燥処理したBT0は、か焼、即ち、熱分解してチタン酸バリウム粉末を形成することができる。この際、熱分解における加熱速度を約0.5~10℃/min程度にして、約700~1200℃程度の温度で保つことが好ましい。

【0027】本発明においては、前記熱分解前に沈殿物に対して湿式粉砕を施し乾燥させた後、更に湿式粉砕と比較すると簡単な乾式粉砕を施してもよい。これにより、乾燥過程において粒子が凝結し再結晶化することを高度に防ぎ、さらには、より球形の粉末を得ることができる。

【0028】熱分解したチタン酸バリウム粉末は、以後、粉砕工程を経て最終粉末となる。この際、熱分解後の粉砕は通常の工程を用いても構わない。

【0029】こうして得たチタン酸バリウム粉末は以降の実施例において確認できるように、その粒度がかなり均一で、組織が球形で、更に粉末内における塩素イオンの内包が少なく、誘電特性が大変良好で、EIA規格を基準にするXTR特性を満足するMLCCの誘電体材料として

好適である。一方、本発明においては図2に示すのとおり、前記粉碎工程において添加剤を加えてもよい。沈殿物に、Ba又は/及びTiを置換する元素を含む添加剤を混合し、 ABO_3 ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末を得ることができる。

【0030】例えば、Aとして、前記BaとBaを置換するMg、Ca、SrおよびPbとの中から選んだ少なくとも1種を用いることができる。Bとして、前記TiとTiを置換するZr、HfおよびSnとの中から選んだ少なくとも1種を用いることができる。図2に示す通り、本発明の製造工程は、チタン酸バリウム粉末の製造工程(図1)に、只一段階のみ追加する。前記元素を酸化物、炭酸化合物、窒化物及び塩化物の形態で上述したBT0の粉碎過程において投入する。前記元素らを添加すると、例えばBa($Ti_{1-x}Zr_x$) O_3 、(Ba $_x$ Ca $_{1-x}$)(Ti $_1$ Zr $_x$) O_3 、(Ba $_{1-x}$ Ca $_x$ Sr $_x$)(Ti $_1$ Zr $_x$) O_3 等の如き、複合ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末を製造することができるのである。かかる複合ペロブスカイトチタン酸バリウム系粉末は、EIA規格基準のY5RやZ5U特性を満足するMLCCの誘電体材料としても適している。前記元素を含んだ添加剤の量は、最終的に得ようとする粉末の組成によって決定することができる。例えば、前記 ABO_3 においてAを置換する元素は、Baに対して1~30mol%になるよう添加し、 ABO_3 においてBを置換するZr、Hf、Sn元素の中から選んだ1種又は2種以上を含んだ添加剤は、Tiに対して1~100mol%になるよう追加する。

【0031】以下、実施例を通じて本発明を詳細に説明するが、本発明の領域はもちろんこれらに限定されるものではない。例えば、チタン酸バリウムに添加する添加剤の種類と量は得ようとする誘電体の種類により簡単に変えることができる。

【0032】(実施例1) 1mol/l濃度のTiCl $_4$ 水溶液0.8リットルと1mol/l濃度のBaCl $_2$ 水溶液0.84リットルとを十分混合させて混合水溶液を作成した。次に、この混合水溶液を1mol/l濃度のシュウ酸2.5リットルに滴下した。滴下の際は攪拌しながら行った。また、シュウ酸溶液の温度は70℃で、滴下の速度は5~10ml/minの速度になるよう調節した。次いで、約30分間反応を保たせた後、攪拌を止めて空冷しBT0沈殿物を得た。その後、このBT0沈殿物を約5時間エージング処理した。次いで、前記において得たBT0沈殿溶液を水で洗浄し濾過してBT0沈殿物を得た。このBT0沈殿物を平均粒径が0.8 μ m以下になるように、水を約3倍程度加えたスラリー状態で遊星系フライス盤において粉碎した。前記粉碎したスラリーは噴霧乾燥機でディスクに滴下しながら約240℃において熱風乾燥させた。この際、乾燥機のディスク速度は約8000rpmであった。次に、乾燥したBT0を電気炉で約1060℃の温度において焼し、これを再び遊星系フライス盤で30分間粉碎し、最終的にBaTiO $_3$ 粉末を製造した。

【0033】こうして製造したBaTiO $_3$ 粉末は平均粒径が約0.88 μ mであり、比表面積(BET)は約2.2m 2 /gであった。

【0034】図3は本発明の製造工程により得られる粉末のか焼直後SEM写真である。これによると、か焼後粒子の間にネック(neck)を形成するが、前記ネックが後続する粉碎工程において簡単に切り離され球形の粒子形状と均一な粒度分布を得ることができた。更に、図4のX線回折試験の結果でも本発明法により製造する粉末はK-factor及びb/c/aが約7.95、1.0105で、かなり優れた誘電体特性を有することを示している。ここで、K-factorとは、BaTiO $_3$ をX線回折して2 θ =45°付近における(002)ピーク及び(200)ピーク間の両面の強度比である。また、c/aとは、BaTiO $_3$ のX線解析において2 θ =45°付近における(002)ピークの(200)ピークに対する比である。

【0035】(比較例1) 実施例1と同一の条件において、TiCl $_4$ 水溶液とBaCl $_2$ 水溶液との混合水溶液を、シュウ酸溶液に添加してBT0沈殿溶液を得た。そして、BT0沈殿物を洗浄、濾過し、粉碎過程を遂げるに通常の条件で乾燥した後、これを1060℃で焼した。次いで、熱分解して得たBaTiO $_3$ 粉末を、遊星系フライス盤で粉碎してBaTiO $_3$ 粉末を製造した。こうして製造したBaTiO $_3$ 粉末は平均粒径が約0.93 μ mであり、比表面積(BET)は約2.50m 2 /gであった。図6はかかる従来の製造工程により得られる粉末のか焼直後SEM写真として、これによると、か焼後粒子の間に強い凝結体が形成され、後続する粉碎工程において粉碎してもその粒子状が破砕状態で粒度分布も均一でないことが判った。更に、図7のX線回折試験の結果においても、従来の方法により製造する粉末は、K-factor及びb/c/aが約2.35、1.0100であり、粉体特性が本発明に比べて劣ることを示している。

【0036】(実施例2) 実施例1および比較例1において製造したBaTiO $_3$ 粉末に、焼結助剤及びFX7R用添加剤を混合して成形、印刷、積層して10nFの容量を有するMLCCを製造した。製造したMLCCに対して、静電容量、損失(Df)、絶縁抵抗(IR)、容量による温度変化、高温負荷、耐湿負荷、湿度サイクル、鉛耐熱性及び加速寿命等を測定した結果を表1に示した。

【0037】前記高温負荷は、125℃において定格電圧(V $_r$)の2倍を印加して1000時間の間に発生する不具合個数である。また、耐湿負荷は、40℃、95%の相対湿度において定格電圧を印加し、500時間の間に発生する不具合個数で、そして鉛耐熱性は290℃における10秒間に発生する不具合個数である。そして、加速寿命は、140℃において定格電圧の8倍を印加した際に、96時間の間に発生する不具合個数であって、この際、表1のかつこの数値は1時間以内の初期故障個数を示す。

【表1】

区分	容量 (nF)	損失 (%)	絶縁抵抗 ($10^{11}\Omega$)	TCC (%)	高温 負荷 (個)	耐湿 負荷 (個)	温度 サイクル (個)	耐腐 蝕性 (個)	故障率 (%)
実施例1	12.9	1.50	0.70	-2.8/-8.4	0/20	0/20	0/20	0/20	0.45(1)
比較例1	12.6	1.94	1.11	-6.5/-10.7	3/20	3/20	5/20	2/20	4.18(1)

表1から理解されるように、本発明により製造したBaTiO₃粉末を用いて製造したMLCCは、従来の方法により製造した粉末を用いた場合に比較して、誘電損失が少なく、殊に諸誘電特性が優れた信頼性が大変高くなることが見られる。

【0038】(実施例3) 実施例1と同一の工程条件でBTO沈殿物を得た。但し、沈殿物を粉砕する段階において、BaCO₃、CaCO₃、SrCO₃及びZrO₂を添加剤として添加した。そして、これらの添加剤を添加したBTOを乾燥処理し、1150℃において熱分解(か焼)及び粉砕処理して、(Ba_{0.985} Ca_{0.015} Sr_{0.005})(Ti_{0.98} Zr_{0.02})O₃粉末を製造した。

【0039】こうして製造したそれぞれの複合ペロブスカイト粉末の特性を分析した結果、本発明により製造した*20

*1 粉末は平均粒度が約0.55μmであり、比表面積が約3.82m²/g程度であった。

【0040】図5は、本発明の製造工程により得られる(Ba_{0.985} Ca_{0.015} Sr_{0.005})(Ti_{0.98} Zr_{0.02})O₃粉末のか焼直後SEM写真である。これによると、か焼後粒子の間にネックを形成し、このネックが後続する粉砕工程において簡単に切り離され、球形の粒子形状と均一な粒度分布を得ることができた。

(実施例4) 実施例3において製造した粉末に、PVA結合剤とY5V用添加剤を加えて混合し乾燥させた後、0.4gを計り、2トンで5秒間プレスしΦ10mmディスクを作製し、これに対する諸誘電特性を測定した結果を表2に示した。

【表2】

区分	成形密度 (g/cm ³)	焼成密度 (g/cm ³)	誘電率	誘電損失 (%)	絶縁抵抗 ($10^{11}\Omega$)	TCC(%)
実施例4	3.79	5.85	10250	0.88	2.07	-68.2/20.9

表2から判るように、添加剤をBTOの粉砕工程において混合することにより本発明により製造した粉末を用いる場合MLCCのY5V特性(F特性)を充分満足する様子を示している。

(実施例5) 実施例1と同一の工程条件でBTO沈殿物を得た。但し、該沈殿物を粉砕する段階においてCaCO₃及びZrO₂を添加剤として添加した。そして、これらの添加剤を添加したBTOを乾燥処理し、1150℃において熱分解(か焼)及び粉砕処理し(Ba_{0.982} Ca_{0.018})(Ti_{0.98} Zr_{0.02})O₃粉末

※1を製造した。

【0041】こうして製造した複合ペロブスカイト粉末の特性を分析した結果、平均粒度が約0.52μmであり、比表面積が約4.02m²/g位であった。

【0042】前記において製造した粉末を用いて、実施例4と同一な方法でディスクを作製し、これに対する諸誘電特性を測定した結果を表3に示した。

【表3】

区分	成形密度 (g/cm ³)	焼成密度 (g/cm ³)	誘電率	誘電損失 (%)	絶縁抵抗 ($10^{11}\Omega$)	TCC(%)
実施例5	3.69	5.90	12100	3.72	0.44	-60.3/10.2

表3から理解されるように、添加剤をBTOの粉砕工程において混合することにより、本発明により製造した粉末を用いる場合、MLCCのY5V特性(F特性)を充分満足する様子を示している。

【0043】

【発明の効果】 上述の通り、本発明は従来の共沈とは異なり、熱分解段階以前にBTO結晶を粉砕する工程を経ることにより、製造する粉末粒子内の塩素イオンの内包が少なく、優れた形態を有し、優れた誘電体特性を呈するチタン酸バリウム系粉末を提供する。これに伴い、本発明を用いたMLCC等誘電材料は有用な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明によるチタン酸バリウム粉末の製造工程図である。

【図2】 本発明によるチタン酸バリウム粉末の製造工程図である。

【図3】 本発明により製造したチタン酸バリウム粉末のか焼後SEM写真である。

【図4】 本発明により製造したチタン酸バリウム粉末のか焼後XRDである。

【図5】 本発明により製造したチタン酸バリウム粉末のか焼後SEM写真である。

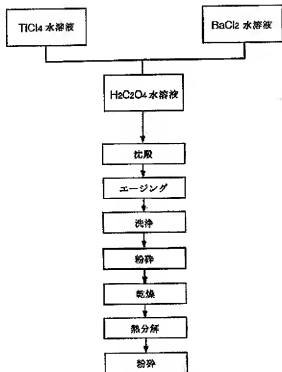
【図6】 比較例として製造したチタン酸バリウム粉末の
か焼後のSEM写真である。

【図7】 比較例として製造したチタン酸バリウム粉末の*

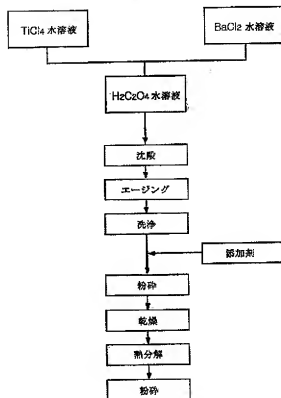
* か焼後のXRDである。

【図8】 従来のチタン酸バリウム粉末の製造工程図であ
る。

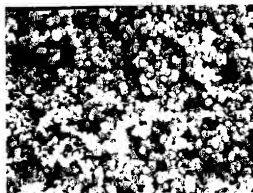
【図1】



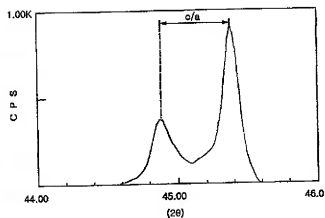
【図2】



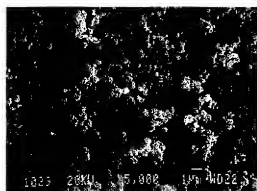
【図3】



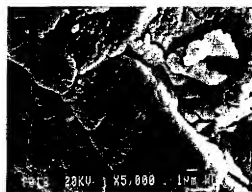
【図4】



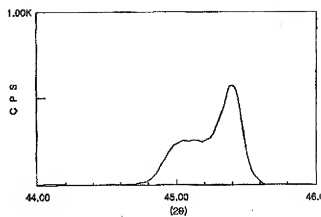
【図5】



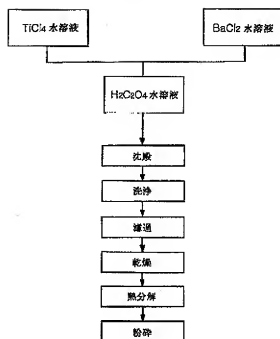
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA08 AA09 AA10 AA16
AA17 AA18 AA39 AA40 BA05
BA09 BA10 GA03 GA08 GA09
GA18
4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA10
AA11 AA12 AA31 AA32 BA05
BA09 BA10 GA01 GA02 GA05
4G047 CA07 CB05 CC02 CD03